



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103003377 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 10

(21) 申请号 201180034818. X

(22) 申请日 2011. 07. 21

(30) 优先权数据

2010-166604 2010. 07. 24 JP

2010-191075 2010. 08. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/066513 2011. 07. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/014761 JA 2012. 02. 02

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中尾贯治

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 张志楠

(51) Int. Cl.

C09D 157/10(2006. 01)

C08F 20/26(2006. 01)

C09D 5/00(2006. 01)

C09D 5/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000-109703 A, 2000. 04. 18,

JP 11-140109 A, 1999. 05. 25,

审查员 刘琥

权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

亲水化处理剂

(57) 摘要

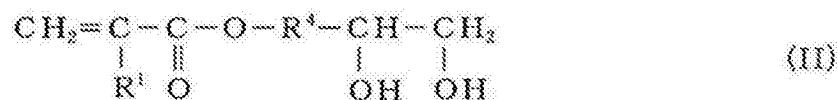
本发明的目的在于提供可对基材赋予优异的亲水性(水濡湿性)和耐水性的亲水化处理剂、以及提供即使不使用水溶性树脂也可形成水濡湿性和耐水性优异的覆膜的涂料用树脂组合物。本发明涉及亲水化处理剂,其为用于对基材赋予亲水性的亲水化处理剂,其中,该亲水化处理剂含有使下述单体成分聚合而成的聚合物,所述单体成分含有具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体;本发明还涉及含有上述亲水化处理剂而成的涂料用树脂组合物。

1. 一种亲水化处理剂,其为用于对基材赋予亲水性的亲水化处理剂,其中,该亲水化处理剂含有使下述单体成分聚合而成的聚合物,所述单体成分含有3质量%~30质量%的具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体和70质量%~97质量%的能够与所述含聚合性双键单体共聚的共聚性单体,所述共聚性单体含有具有碳原子数为4~20的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯, (甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的比例,即(甲基)丙烯酸环烷基酯/在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的质量比,为15/85~90/10,

其中,具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体是在酯部具有2个以上羟基并且分子量为500以下的(甲基)丙烯酸酯,

在酯部具有2个以上羟基并且分子量为500以下的(甲基)丙烯酸酯是式(II)所表示的(甲基)丙烯酸酯:

[化2]



式(II)中, R^1 表示氢原子或甲基、 R^4 表示碳原子数为1~4的亚烷基。

2. 如权利要求1所述的亲水化处理剂,其中,该亲水化处理剂含有乳液颗粒,该乳液颗粒含有使下述单体成分乳液聚合而成的聚合物,所述单体成分含有式(II)所表示的(甲基)丙烯酸酯。

3. 如权利要求1或2所述的亲水化处理剂,其中,单体成分进一步含有选自下述单体组成的组中的至少一种共聚性单体,所述单体为:紫外线稳定性单体以及紫外线吸收性单体。

4. 如权利要求1或2所述的亲水化处理剂,其中,单体成分含有3质量%~30质量%的具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及30质量%~97质量%的具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物,该单体成分的余量是能够与具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物共聚的其它单体。

5. 如权利要求4所述的亲水化处理剂,其中,能够与具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物共聚的其它单体是选自苯乙烯系单体、含羧基单体、含环氧基单体和含硅烷基单体组成的组中的至少一种。

6. 如权利要求1或2所述的亲水化处理剂,其中,构成乳液颗粒的聚合物的玻璃化转变温度为-30℃~80℃。

7. 一种亲水性基材,其中,该亲水性基材是在表面上形成覆膜而成的,该覆膜由权利要求1~6的任一项所述的亲水化处理剂制成。

8. 一种涂料用树脂组合物,其中,该涂料用树脂组合物是含有权利要求1~6的任一项所述的亲水化处理剂而成的。

9. 一种亲水性基材,其中,该亲水性基材是在表面上形成覆膜而成的,该覆膜由权利要

求8所述的涂料用树脂组合物制成。

亲水化处理剂

技术领域

[0001] 本发明涉及亲水化处理剂。更详细地说,本发明涉及亲水化处理剂和含有该亲水化处理剂的涂料用树脂组合物。本发明的涂料用树脂组合物可适当地用于由例如金属、玻璃、混凝土、树脂等材料形成的基材以及该基材所应用的用途。本发明的涂料用树脂组合物可适当地用于由例如金属、玻璃、混凝土、树脂等材料形成的基材的表面精饰。上述基材可用于例如汽车、建筑物、土木结构物、窑业系无机建材等用途。本发明的亲水化处理剂单独应用即可用于对基材赋予亲水性(水润湿(水濡れ)性),除此之外,通过使其含有在涂料用树脂组合物中,还可在涂料等用途中使用。

背景技术

[0002] 通常,为了对金属基材或树脂基材等的表面赋予亲水性,使用亲水性赋予剂。例如,作为用于对铝基材等的表面赋予亲水性的亲水性赋予剂,有人提出了一种亲水性赋予剂,其由含有胶态二氧化硅和羧酸聚合物的水溶性聚合物与水组成(例如,参见专利文献1)。但是,尽管该亲水性赋予剂的亲水性和耐粘连性优异,但由于需要胶态二氧化硅和羧酸聚合物作为有效成分,因而未能充分显现出耐水性。

[0003] 另外,作为亲水化处理剂,有人提出了含有四烷氧基硅烷、能够与硅烷醇基相互作用的金属化合物、非离子性表面活性剂、酸性胶态二氧化硅等的亲水化处理剂(例如,参见专利文献2);含有嵌段共聚物和聚丙烯酸的亲水化处理剂(例如,参见专利文献3);等等。但是,与上述亲水性赋予剂同样地,这些亲水化处理剂均未能充分显现出耐水性。

[0004] 另外,作为对固体表面进行亲水化处理、易于被水润湿的亲水化处理剂,有人提出了含有聚氧乙月桂烯醚羧酸等特定化合物的亲水化处理剂(例如,参见专利文献4)。但是,该亲水化处理剂由于上述特定化合物为表面活性剂,因而亲水性优异;而另一方面,由于水分附着时,该亲水化处理剂容易发生脱离,因而耐水性差。

[0005] 因而,近年来,期待开发出可对基材赋予优异的亲水性和耐水性的亲水化处理剂以及含有该亲水化处理剂的涂料用树脂组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-30069号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2006-052352号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2009-126948号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2009-227705号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明是鉴于上述现有技术而提出的,其课题在于提供可对基材赋予优异的亲水性(水润湿性)和耐水性的亲水化处理剂、以及即使不使用水溶性树脂也可形成水润湿性和

耐水性优异的覆膜的涂料用树脂组合物。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明涉及下述方案：

[0016] (1)一种亲水化处理剂，其为用于对基材赋予亲水性的亲水化处理剂，其中，该亲水化处理剂含有使下述单体成分聚合而成的聚合物，所述单体成分含有具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体；

[0017] (2)如上述(1)所述的亲水化处理剂，其中，该亲水化处理剂含有乳液颗粒，该乳液颗粒含有使下述单体成分乳液聚合而成的聚合物，所述单体成分含有具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体；

[0018] (3)如上述(1)或(2)所述的亲水化处理剂，其中，具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体为式(I)所表示的单体：

[0019] [化1]



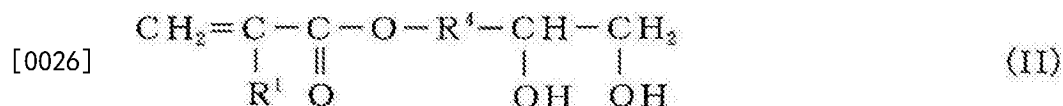
[0021] (式中， R^1 表示氢原子或甲基， R^2 表示具有2个以上羟基的有机基团)；

[0022] (4)如上述(3)所述的亲水化处理剂，其中，式(I)中， R^2 为 $-\text{COOR}^3$ 基、 $-\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}^3)_2$ 基或 $-\text{NHCOR}^3$ 基(R^3 表示具有2个以上羟基的有机基团)；

[0023] (5)如上述(3)或(4)所述的亲水化处理剂，其中，式(I)所表示的单体为在酯部具有2个以上羟基并且分子量为500以下的(甲基)丙烯酸酯；

[0024] (6)如上述(5)所述的亲水化处理剂，其中，在酯部具有2个以上羟基并且分子量为500以下的(甲基)丙烯酸酯是式(II)所表示的(甲基)丙烯酸酯：

[0025] [化2]



[0027] (式中， R^1 表示氢原子或甲基， R^4 表示碳原子数为1~4的亚烷基)；

[0028] (7)如上述(1)~(6)的任一项所述的亲水化处理剂，其中，单体成分进一步含有选自由下述单体组成的组中的至少一种共聚性单体，所述单体为：在酯部具有带有或不带有取代基的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯、在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、紫外线稳定性单体以及紫外线吸收性单体；

[0029] (8)如上述(1)~(7)的任一项所述的亲水化处理剂，其中，单体成分含有3质量%~30质量%的具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及10质量%~97质量%的具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物，该单体成分的余量为能够与具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物共聚的其它单体；

[0030] (9)如上述(8)所述的亲水化处理剂，其中，能够与具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体以及具有或不具有取代基的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物共聚的其它单体选自由苯乙烯系单体、含羧基单体、含环氧基单体和含硅烷基单体组成的

组中的至少一种；

[0031] (10)如上述(1)~(9)的任一项所述的亲水化处理剂,其中,构成乳液颗粒的聚合物的玻璃化转变温度为 $-30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$;

[0032] (11)一种亲水性基材,其中,该亲水性基材是在表面上形成由上述(1)~(10)的任一项所述的亲水化处理剂制成的覆膜而成的;

[0033] (12)一种涂料用树脂组合物,其中,该涂料用树脂组合物是包含上述(1)~(10)的任一项所述的亲水化处理剂而成的;以及

[0034] (13)一种亲水性基材,其中,该亲水性基材是在表面上形成由上述(12)所述的涂料用树脂组合物制成的覆膜而成的。

[0035] 另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和/或“甲基丙烯酸”。“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和/或“甲基丙烯酸酯”。并且,“(甲基)丙烯酸(环)烷基酯化合物”是指(甲基)丙烯酸烷基酯化合物和/或(甲基)丙烯酸环烷基酯化合物。

[0036] 发明的效果

[0037] 利用本发明的亲水化处理剂,可以发挥出可对基材赋予优异的亲水性(水濡湿性)和耐水性的效果。另外,利用本发明的涂料用树脂组合物,可发挥出即使不使用水溶性树脂也可形成水濡湿性和耐水性优异的覆膜的效果。

具体实施方式

[0038] 本发明的亲水化处理剂为用于对基材赋予亲水性(水濡湿性)的亲水化处理剂,其含有使下述单体成分聚合而得到的聚合物,所述单体成分含有具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体。此外,本发明的涂料用树脂组合物含有乳液颗粒,该乳液颗粒含有使下述单体成分乳液聚合而得到的聚合物,所述单体成分含有具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体。

[0039] 本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物含有使下述单体成分聚合而得到的聚合物,所述单体成分含有如此具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体,其在这点上具有一大特征。本发明的亲水化处理剂由于含有该聚合物,因而可发挥出可对基材赋予优异的亲水性(水濡湿性)和耐水性这一特别显著的优异效果。此外,本发明的涂料用树脂组合物由于含有该聚合物,因而可特别显著地发挥出即使不使用水溶性树脂也可形成水濡湿性和耐水性优异的覆膜这一优异的效果。

[0040] 另外,上述聚合物可以作为乳液颗粒使用,该乳液颗粒含有通过使上述单体成分乳液聚合而得到的聚合物。这种情况下,乳液颗粒可以仅由上述聚合物构成,只要在不妨碍本发明的目的范围内,除了上述聚合物以外,也可在其内部或外部形成含有其它聚合物的层。

[0041] 具有2个以上羟基并且分子量为500以下的含聚合性双键单体(下文简称为“含聚合性双键单体”)可以仅使用一种,也可以两种以上合用。需要说明的是,使含聚合性双键单体的分子量为500以下是为了使亲水性(水濡湿性)提高。

[0042] 作为含聚合性双键单体,可以举出例如式(I)所表示的单体等:

[0043] [化3]



[0045] (式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示具有2个以上羟基的有机基团)。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0046] 式(I)中, R^2 为具有2个以上羟基的有机基团。它们之中,从使亲水性(水濡湿性)和耐水性提高的方面考虑,优选 $-\text{COOR}^3$ 基、 $-\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}^3)_2$ 基或 $-\text{NHCOR}^3$ 基(R^3 表示具有2个以上羟基的有机基团)。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

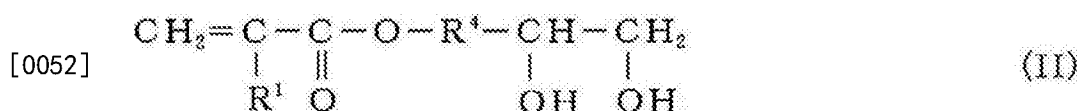
[0047] R^3 为具有2个以上羟基的有机基团,从使亲水性(水濡湿性)和耐水性提高的方面考虑,其优选为具有2个以上羟基的碳原子数为1~30的有机基团、更优选为具有2个以上羟基的碳原子数为1~20的有机基团。作为该有机基团,可以举出例如:碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为4~20的聚氧化烯基、碳原子数为7~20的芳烷基等。另外,在1分子中含有2个以上 R^3 的情况下,各 R^3 可以分别相同,也可以不同。此外,在不会妨碍本发明目的的范围内, R^3 中也可以含有例如氟原子、氯原子等卤原子;氮原子;羟基以外的官能团等。

[0048] 作为含聚合性双键单体的代表例,例如可以举出:具有3个以上羟基的多元醇与(甲基)丙烯酸酯的酯;糖类与(甲基)丙烯酸酯的酯;具有氨基的糖类与(甲基)丙烯酸酯的酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些酯不仅可通过酯化反应制备,还可通过酯交换反应或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的开环反应来制备。

[0049] 作为具有3个以上羟基的多元醇,可以举出例如甘油、双甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、季戊四醇、1,2,6-己烷三醇、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇等,但本发明并不仅限于上述示例。作为糖类,例如可以举出以下述糖类为代表以及它们的二聚体、三聚体等,所述糖类为:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、古洛糖、果糖、D-核糖等单糖类;由该单糖类衍生出的葡糖苷、半乳糖苷、果糖苷等,但本发明并不仅限于上述示例。作为具有氨基的糖类,可以举出例如D-葡糖胺等,但本发明并不仅限于上述示例。

[0050] 从提高亲水性(水濡湿性)和耐水性的方面考虑,含聚合性双键单体优选为在酯部具有2个以上羟基并且分子量为500以下的(甲基)丙烯酸酯,更优选为式(II)所表示的(甲基)丙烯酸酯:

[0051] [化4]



[0053] (式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^4 表示碳原子数为1~4的亚烷基);从进一步提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,更优选单(甲基)丙烯酸甘油酯。

[0054] 从提高亲水性(水濡湿性)或覆膜的挠性的方面考虑,单体成分中,含聚合性双键单体的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上,从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为30质量%以下、更优选为25质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0055] 将上述聚合物作为通过使单体成分乳液聚合而得到的乳液颗粒使用的情况下,该乳液颗粒可以具有一层或2层以上的层。在乳液颗粒由多个层形成的情况下,对于作为形成该多个层中的至少1层的聚合物原料使用的单体成分中的含聚合性双键单体的含量、优选作为形成最外层的聚合物原料使用的单体成分中的含聚合性双键单体的含量,从提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,该含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上,从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0056] 在单体成分中,为了使单体成分的总量达到100质量%,优选除了含聚合性双键单体以外还含有能够与该含聚合性双键单体共聚的单体(下文称为“共聚性单体”)作为该单体成分的余量。共聚性单体的用量为使单体成分的总量达到100质量%所需的量。

[0057] 从提高耐水性的方面考虑,单体成分中的共聚性单体的含量优选为70质量%以上、更优选为75质量%以上、进一步优选为80质量%以上;从提高亲水性(水濡湿性)或覆膜的挠性的方面考虑,该含量优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下。

[0058] 在本发明中,使用了含有含聚合性双键单体的单体成分,从提高覆膜的耐水性的方面考虑,优选该单体成分含有(甲基)丙烯酸(环)烷基酯。另外,在共聚性单体中,从通过与含聚合性双键单体合用来提高亲水性(水濡湿性)、耐水性或耐光性的方面考虑,优选其为选自下述单体组成的组中的至少一种共聚性单体,所述单体为:在酯部具有带有或不带有取代基的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯(下文简称为“(甲基)丙烯酸环烷基酯”)、在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、紫外线稳定性单体和紫外线吸收性单体。这些共聚性单体可以分别单独使用,也可以合用两种以上。

[0059] 另外,在共聚性单体中,从提高耐水性的方面考虑,优选含有(甲基)丙烯酸环烷基酯和在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯中的至少一种。从提高耐水性的方面考虑,可适当地使用该(甲基)丙烯酸环烷基酯。这些单体可以分别单独使用,也可以合用两种以上。另外,从提高耐水性的方面考虑,在共聚性单体中优选含有(甲基)丙烯酸环烷基酯作为必要成分。

[0060] 从提高耐水性的方面考虑,(甲基)丙烯酸环烷基酯所具有的环烷基优选碳原子数为4~20的环烷基、更优选碳原子数为4~10的环烷基。

[0061] (甲基)丙烯酸环烷基酯可以在不会妨碍本发明目的的范围带有取代基。作为(甲基)丙烯酸环烷基酯中可以具有的取代基,可以举出例如:甲基、叔丁基等烷基;硝基、腈基、烷氧基、酰基、砜基、羟基、卤原子等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0062] 作为(甲基)丙烯酸环烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸环烷基酯、(环烷基)烷基(甲基)丙烯酸酯等,这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0063] 作为(甲基)丙烯酸环烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯等环烷基的碳原子数优选为4~20、更优选为4~10的(甲基)丙烯酸环烷基酯等,这些(甲基)丙烯酸环烷基酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0064] 作为(环烷基)烷基(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如(环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯、(环己基)乙基(甲基)丙烯酸酯、(环己基)丙基(甲基)丙烯酸酯、(4-甲基环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯等环烷基的碳原子数优选为4~20、更优选为4~10、与环烷基键合的烷基

的碳原子数优选为1~4的(环烷基)烷基(甲基)丙烯酸酯等,这些(环烷基)烷基(甲基)丙烯酸酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0065] (甲基)丙烯酸环烷基酯中,优选具有碳原子数为4~20的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯,更优选具有碳原子数为4~10的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯,进一步优选(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸环己酯,特别优选(甲基)丙烯酸环己酯。

[0066] 作为共聚性单体使用(甲基)丙烯酸环烷基酯的情况下,从提高耐水性的方面考虑,单体成分中的(甲基)丙烯酸环烷基酯的含量优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上;从提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,该含量优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、更进一步优选为80质量%以下、再进一步优选为70质量%以下。另外,从提高覆膜的挠性的方面考虑,单体成分中的(甲基)丙烯酸环烷基酯的含量优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下。此外,作为共聚性单体使用(甲基)丙烯酸环烷基酯的情况下,从提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,单体成分中的含聚合性双键单体的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上;从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为30质量%以下、更优选为25质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0067] 作为共聚性单体使用(甲基)丙烯酸环烷基酯的情况下,为使单体成分的总量达到100质量%,在单体成分中也可根据需要含有该(甲基)丙烯酸环烷基酯以外的共聚性单体。该(甲基)丙烯酸环烷基酯以外的共聚性单体的用量是使单体成分的总量达到100质量%所需的量。

[0068] 将上述聚合物作为通过使单体成分乳液聚合而得到的乳液颗粒来使用的情况下,从提高耐水性的方面考虑,作为构成乳液颗粒的聚合物原料使用的全部单体成分中的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上、更进一步优选为30质量%以上;从提高亲水性(水濡湿性)或覆膜的挠性的方面考虑,该含量优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、更进一步优选为80质量%以下。

[0069] 另外,在乳液颗粒由多个层形成的情况下,对于作为形成该多个层中的至少1层的聚合物原料使用的单体成分中的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯的含量、优选作为形成最外层的聚合物原料使用的单体成分中的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯的含量,从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上,从提高亲水性(水濡湿性)或覆膜的挠性的方面考虑,该含量优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下。

[0070] 从提高耐水性的方面考虑,可以适当使用在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0071] 作为在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、异(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等,这些单体可以分别单独使用,也可以合用两种以上。对于(甲基)丙烯酸烷基酯,从提高耐水性的方面考虑,优选碳原子数为4的烷基,更优选甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯。

[0072] 作为共聚性单体使用在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯

的情况下,从提高耐水性的方面考虑,单体成分中的在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上;从提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,该含量优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、更进一步优选为80质量%以下、再进一步优选为75质量%以下。另外,从提高覆膜的挠性的方面考虑,单体成分中的在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的含量优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。另外,作为共聚性单体使用在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的情况下,从提高亲水性(水濡湿性)的方面考虑,单体成分中的含聚合性双键单体的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上;从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为30质量%以下、更优选为25质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0073] 作为共聚性单体使用在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的情况下,为了使单体成分的总量达到100质量%,在单体成分中也可以根据需要含有该在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯以外的共聚性单体。该在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯以外的共聚性单体的用量为使单体成分的总量达到100质量%所需的量。

[0074] 在本发明中,从提高耐水性的方面考虑,优选将(甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯合用。此时,从提高耐水性的方面考虑,(甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的比例((甲基)丙烯酸环烷基酯/在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯:质量比)的下限值优选为15/85以上、更优选为20/80以上、进一步优选为25/75以上;其上限值优选为90/10以下、更优选为85/15以下、进一步优选为80/20以下。

[0075] 从提高耐水性的方面考虑,共聚性单体中的(甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的合计含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上,其上限值为100质量%。如此,从提高耐水性的方面考虑,共聚性单体中的(甲基)丙烯酸环烷基酯与在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯以外的共聚性单体的含量优选为50质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下,其下限值为0质量%。

[0076] 作为紫外线稳定性单体,可以举出例如4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰-1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰-4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-丁烯酰-4-丁烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0077] 作为共聚性单体使用紫外线稳定性单体的情况下,从提高耐光性的方面考虑,单体成分中的紫外线稳定性单体的含量优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为3质量%以上;从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为95质量%以下、更优选为90质

量%以下、进一步优选为80质量%以下、更进一步优选为70质量%以下、特别优选为60质量%以下。另外,从提高覆膜的挠性的方面考虑,单体成分中的紫外线稳定性单体的含量优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0078] 作为共聚性单体使用紫外线稳定性单体的情况下,为使单体成分的总量达到100质量%,在单体成分中也可以根据需要含有该紫外线稳定性单体以外的共聚性单体。该紫外线稳定性单体以外的共聚性单体的用量为使单体成分的总量达到100质量%所需的量。

[0079] 作为紫外线吸收性单体,可以举出例如苯并三唑系紫外线吸收性单体、二苯甲酮系紫外线吸收性单体等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0080] 作为苯并三唑系紫外线吸收性单体,可以举出例如2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基甲基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基甲基苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氨基甲基-5'-叔辛基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基丙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基己基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-氰基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(β-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3'-叔丁基苯基]-4-叔丁基-2H-苯并三唑等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些苯并三唑系紫外线吸收性单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0081] 作为二苯甲酮系紫外线吸收性单体,可以举出例如2-羟基-4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、2-羟基-4-[2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基]丙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-[2-(甲基)丙烯酰氧基]乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-[3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基]二苯甲酮、2-羟基-3-叔丁基-4-[2-(甲基)丙烯酰氧基]丁氧基二苯甲酮等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些二苯甲酮系紫外线吸收性单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0082] 作为共聚性单体使用紫外线吸收性单体的情况下,从提高紫外线吸收性的方面考虑,单体成分中的紫外线吸收性单体的含量优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为3质量%以上;从提高耐水性的方面考虑,该含量优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为90质量%以下、更进一步优选为80质量%以下、再进一步优选为70质量%以下。另外,从提高覆膜的挠性的方面考虑,单体成分中的紫外线吸收性单体的含量优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0083] 作为共聚性单体使用紫外线吸收性单体的情况下,为使单体成分的总量达到100质量%,在单体成分中也可以根据需要含有该紫外线吸收性单体以外的共聚性单体。该紫外线吸收性单体以外的共聚性单体的用量为使单体成分的总量达到100质量%所需的量。

[0084] 作为共聚性单体,除了上述的单体以外,也可以在不妨碍本发明目的的范围范围内使用例如下述单体:(甲基)丙烯酸环烷基酯和在酯部具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯以外的(甲基)丙烯酸烷基酯(下文称为“其它(甲基)丙烯酸烷基酯”)、芳香族系

单体、具有1个羟基的(甲基)丙烯酸酯、含羧基单体、含酮氧基(オキシ基)单体、含氟原子单体、含环氧基单体、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯、含硅烷基单体、含氮丙啶基(アジリジニル基)单体等。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。这些单体中,优选苯乙烯系单体、含羧基单体、含环氧基单体和含硅烷基单体,更优选含羧基单体、含环氧基单体和含硅烷基单体。

[0085] 作为其它(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等酯基的碳原子数为5~18的(甲基)丙烯酸烷基酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0086] 作为芳香族系单体,可以举出例如苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸芳烷基酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0087] 作为苯乙烯系单体,可以举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。苯乙烯系单体的苯环上可以存在下述的官能团:甲基、叔丁基等烷基;硝基、腈基、烷氧基、酰基、砜基、羟基、卤原子等。苯乙烯系单体中,从提高耐水性的方面考虑,优选苯乙烯。

[0088] 作为(甲基)丙烯酸芳烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸甲基苄基酯、(甲基)丙烯酸萘甲酯等具有碳原子数为7~18的芳烷基的(甲基)丙烯酸芳烷基酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些(甲基)丙烯酸芳烷基酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0089] 作为具有1个羟基的(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯等酯基的碳原子数为1~18的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些具有1个羟基的(甲基)丙烯酸酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0090] 作为含羧基单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、丁烯酸、衣康酸、柠康酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单丁酯、衣康酸单甲酯、衣康酸单丁酯、乙烯基苯甲酸等含羧基脂肪族系单体等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含羧基单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。这些含羧基单体中,从提高乳液颗粒的分散稳定性的方面考虑,优选丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸,更优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0091] 作为含酮氧基单体,可以举出例如乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙二醇甲氧基(甲基)丙烯酸酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、二甘醇甲氧基(甲基)丙烯酸酯等(二)乙二醇(甲氧基)(甲基)丙烯酸酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含酮氧基单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0092] 作为含氟原子单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯等酯基的碳原子数为2~6的含有氟原子的(甲基)丙烯酸烷基酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含氟原子单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0093] 作为含环氧基单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、 α -甲基缩水甘油基

(甲基)丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含环氧基单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0094] 作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯、三羟甲基丙烷三丙氧基(甲基)丙烯酸酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些烷氧基(甲基)丙烯酸烷基酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0095] 作为含硅烷基单体,可以举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(甲氧乙氧基)硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-苯乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基羟基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基羟基硅烷等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含硅烷基单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0096] 作为含氮丙啶基单体,可以举出例如(甲基)丙烯酰氮丙啶((メタ)アクリロイルアジリジン)、(甲基)丙烯酸-2-氮丙啶基乙酯等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含氮丙啶基单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0097] 作为使单体成分聚合的方法,可以举出例如溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法等,本发明并不受这些聚合方法的限定。这些聚合方法中,从提高亲水性(水濡湿性)和耐水性的方面考虑,优选乳液聚合法;从防止环境污染的观点和作业者健康的方面考虑,更优选不使用有机溶剂的乳液聚合法。

[0098] 在通过溶液聚合法使单体成分聚合的情况下,作为溶剂,可以举出例如:苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;正丁醇、丙二醇甲醚、双丙酮醇、乙基溶纤剂等醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯系溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;二甲基甲酰胺等,但本发明中并不仅限于上述示例。溶剂的量优选根据单体成分的浓度、目标丙烯酸系聚合物的分子量等来适当确定。

[0099] 作为通过溶液聚合法使单体成分聚合的方法,可以举出例如将单体成分、溶剂和聚合引发剂混合的方法等,但本发明并不仅限于该方法。另外,对于溶剂的量,只要考虑所得到的亲水化处理剂中的粘度及不挥发分量来适宜设定即可。

[0100] 另外,作为通过乳液聚合法使单体成分聚合的方法,可以举出例如下述方法:将乳化剂溶解在水性介质(含有甲醇等低级醇等的水溶性有机溶剂与水)、水等介质中,在搅拌下滴加单体成分和聚合引发剂的方法;将使用乳化剂和水预先进行了乳化的单体成分滴加到水或水性介质中的方法;等等,但本发明并不仅限于该方法。另外,对于介质的量,只要考虑所得到的亲水化处理剂中的粘度及不挥发分量来适宜设定即可。介质可预先装入到反应容器中,或者可作为预制乳液(プレエマルジョン)进行使用。另外,根据需要,可在使单体成分乳液聚合、制造树脂乳液时使用介质。

[0101] 在使单体成分乳液聚合时,可以将单体成分、乳化剂和介质混合后进行乳液聚合;也可以通过搅拌使单体成分、乳化剂和介质进行乳化来制备预制乳液,之后进行乳液聚合;或者将单体成分、乳化剂和介质中的至少一种与其余成分(残部)的预制乳液进行混合来进行乳液聚合。单体成分、乳化剂和介质可以分别一次性添加,也可以分批添加或者连续滴加。

[0102] 另外,在制备含有具有内层的乳液颗粒的树脂乳液的情况下,通过与上述同样地

使单体成分乳液聚合来制备含有形成内层的乳液颗粒的树脂乳液,在该树脂乳液中,使形成外层的单体成分乳液聚合,从而可在该形成内层的乳液颗粒上形成外层。另外,在制备具有多层结构的乳液颗粒时,可以在进行形成内层的乳液聚合之前进行1段或多段乳液聚合,也可在形成内层的乳液聚合与形成中间层的乳液聚合之间进行1段或多段乳液聚合。

[0103] 从提高乳液颗粒的储藏稳定性的方面考虑,通过使单体成分乳液聚合而得到的树脂乳液中所含有的乳液颗粒的平均粒径优选为30nm以上、更优选为50nm以上、进一步优选为70nm以上;从提高耐水性的方面考虑,优选为250nm以下、更优选为200nm以下。

[0104] 另外,在本说明书中,乳液颗粒的平均粒径是指,使用粒度分布测定器(Particle Sizing Systems社制造、商品名:NICOMP Model380)通过动态光散射法测定出的体积平均粒径。

[0105] 作为乳化剂,可以举出阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂、阳离子性乳化剂、两性乳化剂、高分子乳化剂等,这些乳化剂可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0106] 作为阴离子性乳化剂,可以举出例如:十二烷基硫酸铵、十二烷基硫酸钠等烷基硫酸盐;十二烷基磺酸铵、十二烷基磺酸钠等烷基磺酸盐;十二烷基苯磺酸铵、十二烷基苯磺酸钠等烷基芳基磺酸盐;聚氧乙烯烷基硫酸盐;聚氧乙烯烷基芳基硫酸盐;二烷基磺化琥珀酸盐;芳基磺酸-甲醛缩合物;月桂酸铵、硬脂酸钠等脂肪酸盐等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0107] 作为非离子性乳化剂,可以举出例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚乙二醇与聚丙二醇的缩合物、山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、环氧乙烷与脂肪族胺的缩合生成物等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0108] 作为阳离子性乳化剂,可以举出例如十二烷基氯化铵等烷基铵盐等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0109] 作为两性乳化剂,可以举出例如甜菜碱酯型乳化剂等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0110] 作为高分子乳化剂,可以举出例如:聚丙烯酸钠等聚(甲基)丙烯酸盐;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚丙烯酸羟乙酯等聚(甲基)丙烯酸羟烷基酯;以构成这些聚合物的单体中的一种以上作为共聚成分的共聚物等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0111] 另外,作为上述乳化剂,从提高耐水性的方面考虑,优选具有聚合性基团的乳化剂、即所谓反应性乳化剂,从环境保护的方面出发,优选非壬基苯基型的乳化剂。

[0112] 作为反应性乳化剂,可以举出例如:丙烯基-烷基磺化琥珀酸酯盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯磺酸盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯膦酸盐(例如,三洋化成工业株式会社制造、商品名:Eleminol RS-30等)、聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚磺酸盐(例如,第一工业制药株式会社制造、商品名:Aquaron HS-10等)、烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的磺酸盐(例如,第一工业制药株式会社制造、商品名:Aquaron KH-10等)、烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯的磺酸盐(例如,(株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SE-10等)、烯丙氧基甲基烷基氧基乙基羟基聚氧乙烯硫酸酯盐(例如,(株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10、SR-30等)、双(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯化磺酸盐(例如,日本乳化剂株式会社制造、商品名:Antox MS-60等)、烯丙氧基甲基烷基氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如,(株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap ER-20等)、聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚(例如,第一工

业制造药株式会社制造、商品名:Aquaron RN-20等)、烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如,(株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap NE-10等)等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0113] 从提高聚合稳定性的方面考虑,在每100质量份单体成分中,乳化剂的量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上、进一步优选为2质量份以上、特别优选为3质量份以上;从提高耐水性的方面考虑,该乳化剂的量优选为10质量份以下、更优选为6质量份以下、进一步优选为5质量份以下、特别优选为4质量份以下。

[0114] 在将单体成分聚合时,可以使用聚合引发剂。作为聚合引发剂,可以举出例如:偶氮二异丁腈、2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮二(2-二氨基丙烷)氢氯化物、4,4-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2-偶氮二(2-甲基丙脒)等偶氮化合物;过硫酸钾等过硫酸盐;过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化铵等过氧化物等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些聚合引发剂可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0115] 从提高聚合速度、降低未反应单体成分的残存量的方面考虑,在每100质量份单体成分中,聚合引发剂的量优选为0.05质量份以上、更优选为0.1质量份以上;从提高耐水性的方面考虑,该聚合引发剂的量优选为1质量份以下、更优选为0.5质量份以下。

[0116] 聚合引发剂的添加方法没有特别限定。作为其添加方法,可以举出例如一次性投料、分批投料、连续滴加等。另外,从提早聚合反应的终止时期的方面考虑,可以在终止向反应体系内添加单体成分之前或其终止后添加聚合引发剂的一部分。

[0117] 另外,为了促进聚合引发剂的分解,可以向反应体系内适量添加聚合引发剂分解剂,例如亚硫酸氢钠等还原剂、硫酸亚铁等过渡金属盐等。

[0118] 另外,在反应体系内,可以根据需要添加例如:叔十二烷基硫醇等具有巯基的化合物等的链转移剂;pH缓冲剂;螯合剂;成膜助剂等添加剂。添加剂的量根据其种类的不同而不同,因而不能一概确定,通常,在每100质量份单体成分中,该添加剂的量优选为0.01质量份~5质量份左右、更优选为0.1质量份~3质量份左右。

[0119] 使单体成分聚合时的气氛没有特别限定,从提高聚合引发剂的效率的方面考虑,优选为氮气等惰性气体。

[0120] 使单体成分聚合时的聚合温度没有特别限定,通常优选为50℃~100℃、更优选为60℃~95℃。聚合温度可以为恒定的,也可以在聚合反应的途中使温度变化。

[0121] 使单体成分聚合的聚合时间没有特别限定,可以根据聚合反应的进行状况进行适宜设定,通常为2~9小时左右。

[0122] 另外,在使单体成分聚合时,可以利用中和剂对所得到的聚合物所具有的部分或全部酸性基团进行中和。中和剂可以在最终阶段添加单体成分后进行使用,例如可以在第1段聚合反应与第2段聚合反应之间使用,也可以在初期聚合反应终止时使用。

[0123] 作为中和剂,可以举出例如:氢氧化钠等碱金属或碱土金属的氢氧化物;碳酸钙等碱金属或碱土金属的碳酸盐;氨、单甲基胺等有机胺;等碱性物质,但本发明中并不仅限于上述示例。这些中和剂中,从提高耐水性的方面考虑,优选氨等具有挥发性的碱性物质。

[0124] 另外,在使单体成分聚合时,从提高亲水性(水濡湿性)和耐水性的方面考虑,可以适量使用硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以举出例如具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙

基、丙烯基等聚合性不饱和键的硅烷偶联剂等,但本发明中并不仅限于上述示例。

[0125] 通过如上进行单体成分的聚合来得到聚合物,该聚合物可以具有交联结构。

[0126] 另外,在上述得到的树脂乳液中所含有的乳液颗粒上形成外层的情况下,通过在上述树脂乳液中与上述同样地使单体成分乳液聚合,可以在上述乳液颗粒上形成外层。另外,在形成了上述外层的乳液颗粒上进一步形成外层的情况下,通过与上述同样地在树脂乳液中使单体成分乳液聚合,可以在上述乳液颗粒上进一步形成外层。如此可通过多段乳液聚合来制备含有具有多层结构的乳液颗粒的树脂乳液。

[0127] 在制备具有多层结构的乳液颗粒时,可以在进行形成内层的乳液聚合之前进行1段或多段乳液聚合,也可以在形成内层的乳液聚合与形成中间层的乳液聚合之间进行1段或多段乳液聚合。并且可以在形成中间层的乳液聚合与形成外层的乳液聚合之间进行1段或多段乳液聚合。进一步地,也可以在用于形成外层的乳液聚合之后进行1段或多段乳液聚合。

[0128] 对于聚合物的重均分子量,从提高耐水性的方面考虑,在该聚合物具有交联结构的情况和/或不具有交联结构的情况下,该重均分子量均优选为10万以上、更优选为30万以上、进一步优选为55万以上、特别优选为60万以上。对于聚合物重均分子量的上限值,在有交联结构的情况下,由于难以对该重均分子量进行测定,因而其没有特别限定;在没有交联结构的情况下,该上限值优选为500万以下。

[0129] 另外,在本说明书中,重均分子量是指使用凝胶色谱法(东曹株式会社制造、型号: HLC-8120GPC、柱:串联使用TSKgel G-5000HXL与TSKgel GMHXL-L)测定出的重均分子量(聚苯乙烯换算)。

[0130] 从提高耐水性的方面考虑,聚合物玻璃化转变温度的上限值优选为80℃以下、更优选为75℃以下、进一步优选为60℃以下、更进一步优选为50℃以下;从提高耐水性的方面考虑,其下限值优选为-30℃以上、更优选为-20℃以上、进一步优选为-10℃以上。聚合物的玻璃化转变温度可以通过调整单体成分中所用的单体组成来容易地进行调节。

[0131] 另外,在本说明书中,聚合物的玻璃化转变温度是指,如下求出的温度:使用在构成该聚合物的单体成分中所用单体的均聚物的玻璃化转变温度,基于以下所示的Fox式求出温度,该温度为聚合物的玻璃化转变温度:

[0132] $1/T_g = \sum (W_m/T_{gm})/100$

[0133] (式中, W_m 表示构成聚合物的单体成分中的单体m的含量(质量%), T_{gm} 表示单体m的均聚物的玻璃化转变温度(绝对温度:K))。

[0134] 关于聚合物的玻璃化转变温度,例如,单丙烯酸甘油酯的均聚物为-11℃、单甲基丙烯酸甘油酯的均聚物为55℃、甲基丙烯酸甲酯的均聚物为105℃、甲基丙烯酸环己酯的均聚物为83℃、甲基丙烯酸正丁酯的均聚物为20℃、丙烯酸-2-乙基己酯的均聚物为-70℃、丙烯酸正丁酯的均聚物为-56℃、丙烯酸的均聚物为95℃、甲基丙烯酸的均聚物为130℃、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(TMSMA)的均聚物为70℃、甲基丙烯酸-2-羟乙酯的均聚物为55℃、丙烯酸环己酯的均聚物为16℃、4-甲基丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶的均聚物为130℃、2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑的均聚物为74℃。

[0135] 聚合物的玻璃化转变温度为基于上述Fox式求出的值,聚合物玻璃化转变温度的实测值优选与基于上述Fox式求出的值相同。聚合物玻璃化转变温度的实测值例如可通过

其示差扫描量热的测定来求得。

[0136] 作为示差扫描量热的测定装置,可以举出例如Seiko Instruments株式会社制造、型号:DSC220C等。另外,在测定示差扫描量热时,在描绘示差扫描量热(DSC)曲线的方法、由示差扫描量热(DSC)曲线得到一次微分曲线的方法、进行平滑处理的方法、求出目标峰温度的方法等中,并无特别限定。例如,在使用上述测定装置的情况下,只要由通过使用该测定装置所得到的数据进行作图即可。此时,可使用能够进行数学处理的解析软件。作为该解析软件,可以举出例如解析软件(Seiko Instruments株式会社制造、型号:EXSTAR6000)等,但本发明中并不仅限于上述示例。需要说明的是,如此求得的峰温度有时会包含上下5℃左右的作图所致的误差。

[0137] 另外,在使用具有内层和外层的乳液颗粒的情况下,从在乳液颗粒内形成层分离结构的方面考虑,优选构成外层的聚合物的溶解参数(下文也称为SP值)高于构成内层的聚合物的SP值。另外,从在乳液颗粒内形成层分离结构的方面考虑,优选构成内层的聚合物的SP值与构成外层的聚合物的SP值之差大。

[0138] SP值是根据由Hildebrand提出的正规溶液理论所定义的值,其也是2成分系溶液的溶解度基准(目安)。通常,SP值相近的物质之间有易于相互混合的倾向。因而,SP值也为判断溶质与溶剂的混合容易性的基准。

[0139] 本发明的亲水化处理剂含有按上述方式制备出的聚合物。另外,本发明的涂料用树脂组合物含有上述亲水化处理剂。更详细地说,本发明的涂料用树脂组合物含有树脂乳液,该树脂乳液包含按上述方式制备出的乳液颗粒。

[0140] 本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物中的不挥发成分量根据单体成分聚合方法种类的不同而不同,因而不能一概确定,从而优选根据该单体成分聚合方法的种类进行调整。例如,在通过溶液聚合法使单体成分聚合的情况下,在所得到的聚合物溶液中含有聚合时所用的溶剂,在将该聚合物溶液用于亲水化处理剂或涂料用树脂组合物的情况下,其含有该聚合物溶液中所含有的溶剂。另外,在通过乳液聚合法使单体成分聚合的情况下,在所得到的树脂乳液中含有聚合时所用的乳化剂和介质,在将该树脂乳液用于亲水化处理剂或涂料用树脂组合物的情况下,其含有该树脂乳液中所含有的乳化剂和介质。通常,从提高生产率的方面考虑,本发明的亲水化处理剂或涂料用树脂组合物中的不挥发成分量优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上;从提高处理性的方面考虑,该不挥发成分量优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下。

[0141] 另外,在本说明书中,亲水化处理剂中的不挥发成分量和涂料用树脂组合物中的不挥发成分量分别指如下求得的值:称量1g亲水化处理剂,利用热风干燥机在110℃的温度进行1小时干燥,以所得到的残渣为不挥发成分,不挥发成分量为基于下式求出的值:

[0142] (亲水化处理剂中的不挥发成分量(质量%))

[0143]
$$= \left(\frac{\text{残渣的质量}}{\text{亲水化处理剂1g}} \right) \times 100。$$

[0144] 对于本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物,通过进一步含有交联剂,可以赋予交联性。作为交联剂,可以在常温下引发交联反应,也可以通过热引发交联反应。通过在本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物中含有交联剂,可以进一步提高耐水性。

[0145] 作为适宜的交联剂,可以举出例如含噁唑啉基化合物、含异氰酸酯基化合物、氨基塑料树脂等。这些交联剂可以分别单独使用,也可以两种以上合用。这些交联剂中,从提高

耐水性的方面考虑,优选含噁唑啉基化合物。

[0146] 用作单体成分的含羧基单体具有羧基作为官能团,含噁唑啉基化合物为在分子中具有2个以上噁唑啉基的化合物,该噁唑啉基能够与用作单体成分的含羧基单体所具有的羧基发生反应。

[0147] 作为含噁唑啉基化合物,可以举出例如:2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-乙烯-双(2-噁唑啉)、2,2'-三亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-亚辛基-双(2-噁唑啉)、2,2'-乙烯-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基-双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、双(2-噁唑啉基环己烷)硫醚、双(2-噁唑啉基降莰烷)硫醚、含噁唑啉环的聚合物等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些含噁唑啉基化合物可以分别单独使用,也可以两种以上合用。含噁唑啉基化合物中,从提高反应性的方面考虑,优选含噁唑啉基化合物、更优选含噁唑啉环的聚合物,这些化合物和聚合物优选具有水溶性。

[0148] 含噁唑啉环的聚合物可以通过使下述单体成分聚合来容易地制备,该单体成分含有加成聚合性噁唑啉作为必要成分、根据需要含有能够与加成聚合性噁唑啉共聚的单体。

[0149] 作为加成聚合性噁唑啉,可以举出例如2-乙基-2-噁唑啉、2-乙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-2-噁唑啉、2-异丙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-5-乙基-2-噁唑啉等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些加成聚合性噁唑啉可以分别单独使用,也可以两种以上合用。这些加成聚合性噁唑啉中,出于容易获得的原因,优选2-异丙基-2-噁唑啉。

[0150] 作为能够与加成聚合性噁唑啉共聚的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸与聚乙二醇的单酯化物、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯及其盐、(甲基)丙烯酸的己内酯改性物、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶、(甲基)丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶等(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸钾、(甲基)丙烯酸铵等(甲基)丙烯酸盐;(甲基)丙烯腈等不饱和腈;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺等不饱和酰胺;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基醚;乙烯、丙烯等 α -烯烃;氯化乙烯、偏二氯乙烯、氟化乙烯等含卤素 α , β -不饱和脂肪族烃化合物;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸钠等 α , β -不饱和芳香族烃化合物等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些能够与加成聚合性噁唑啉共聚的单体可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0151] 含噁唑啉基化合物例如作为(株)日本触媒制造的商品名:Epocros WS-500、Epocros WS-700、Epocros K-2010、Epocros K-2020、Epocros K-2030等而能够在商业上容易地获得。这些之中,从提高反应性的方面考虑,优选(株)日本触媒制造的商品名:Epocros WS-500、Epocros WS-700等具有水溶性的含噁唑啉基化合物。

[0152] 作为单体成分使用的含羟基单体具有羟基作为官能团,含异氰酸酯基化合物为含有异氰酸酯基的化合物,该异氰酸酯基可以与作为单体成分使用的含羟基单体所具有的羟

基发生反应。

[0153] 作为含异氰酸酯基化合物,可以举出例如水分散型(封端)多异氰酸酯等。需要说明的是,所谓(封端)多异氰酸酯意味着多异氰酸酯和/或封端多异氰酸酯。

[0154] 作为水分散型多异氰酸酯,可以举出例如利用阴离子性分散剂或非离子性分散剂将通过聚氧乙烯链赋予了亲水性(水濡湿性)的多异氰酸酯分散在水中而成的物质等。

[0155] 作为多异氰酸酯,可以举出例如:六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯;这些二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等多异氰酸酯的衍生物(改性物)等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些多异氰酸酯可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0156] 水分散型多异氰酸酯可以作为下述物质等而在商业上容易地获得,所述物质例如为:日本聚氨酯工业株式会社制造的商品名:アクアネート100、アクアネート110、アクアネート200、アクアネート210等;Sumika Bayer Urethane株式会社制造的商品名:Bayhydur TPLS-2032、SUB-Isocyanate L801等;Mitsui Takeda Chemicals株式会社制造的商品名:Takenate WD-720、Takenate WD-725、Takenate WD-220等;大日精化工业株式会社制造的商品名:Resamine D-56等。

[0157] 水分散型封端多异氰酸酯是利用封端剂对水分散型多异氰酸酯的异氰酸酯基进行封端而成的。作为封端剂,可以举出例如丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、 ϵ -己内酰胺、丁酮肟、环己酮肟、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、3,5-二甲基吡唑、咪唑等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些封端剂可以分别单独使用,也可以两种以上合用。优选这些封端剂在160℃以下的温度、优选150℃以下的温度发生开裂。作为适宜的封端剂,可以举出例如丁酮肟、环己酮肟、3,5-二甲基吡唑等。这些之中,更优选丁酮肟。

[0158] 水分散型封端多异氰酸酯可以作为下述物质等而在商业上容易地获得,所述物质例如为:Mitsui Takeda Chemicals株式会社制造的商品名:Takenate WB-720、Takenate WB-730、Takenate WB-920等;Sumika Bayer Urethane株式会社制造的商品名:Bayhydur BL116、Bayhydur BL5140、Bayhydur BL5235、Bayhydur TPLS2186、Desmodur VPLS2310等。

[0159] 乳液颗粒中所含有的聚合物的官能团(对于含噁唑啉基化合物的官能团:羧基;对于含异氰酸酯基化合物的官能团:羟基)与含噁唑啉基化合物、含异氰酸酯基化合物等交联剂的官能团(含噁唑啉基化合物的官能团:噁唑啉基;含异氰酸酯基化合物的官能团:异氰酸酯基)的当量比(聚合物(II)的官能团/交联剂的官能团)通常优选为0.1~2.5、更优选为0.2~2、进一步优选为0.3~1.8。

[0160] 氨基塑料树脂为三聚氰胺、胍胺等具有氨基的化合物与甲醛的加成缩合物,也被称为氨基树脂。

[0161] 作为氨基塑料树脂,可以举出例如:二羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、四羟甲基三聚氰胺、五羟甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺、完全烷基型(完全アルキル型)甲基化三聚氰胺、完全烷基型丁基化三聚氰胺、完全烷基型异丁基化三聚氰胺、完全烷基型混合醚化三聚氰胺、羟甲基型甲基化三聚氰胺、亚氨基型甲基化三聚氰胺、羟甲基型混合醚化三聚氰胺、亚氨基型混合醚化三聚氰胺等三聚氰胺树脂;丁基化苯胍胺、甲基/乙基混合烷基化苯胍胺、甲基/丁基混合烷基化苯胍胺、丁基化甘脲等胍胺树脂等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些氨基塑料树脂可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0162] 氨基塑料树脂作为例如三井CYTEC株式会社制造的商品名:マイコート506、マイコート1128、Cymel232、Cymel235、Cymel254、Cymel303、Cymel325、Cymel370、Cymel771、Cymel1170等能够在商业上容易地获得。

[0163] 优选调整氨基塑料树脂的量,通常使乳液颗粒中所含有的聚合物的固体成分与氨基塑料树脂的固体成分的质量比(聚合物的固体成分/氨基塑料树脂的固体成分)为60/40~99/1。

[0164] 另外,在本发明中,除了上述的交联剂以外,还可以在不妨碍本发明目的范围内使用例如下述交联剂:多官能肼化合物、碳二亚胺化合物;以锆化合物、锌化合物、钛化合物、铝化合物等为代表的多价金属化合物等。

[0165] 在本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物中,可以根据需要含有颜料。作为颜料,可以举出有机颜料和无机颜料,它们可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0166] 作为有机颜料,可以举出例如:联苯胺、汉撒黄等偶氮颜料;偶氮甲碱颜料、次甲基颜料、蒽醌颜料;酞菁蓝等酞菁颜料;紫环酮颜料、二萘嵌苯颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料、硫靛蓝颜料、亚氨基异吲哚啉颜料、亚氨基异吲哚啉酮颜料;喹吡啶酮红、喹吡啶酮紫等喹吡啶酮颜料;黄烷酮颜料、阴丹士林颜料、蒽素噻啶颜料、吡唑颜料、单芳基黄、二芳基黄、苯并咪唑酮黄、甲苯基橙、萘酚橙、喹酞酮颜料等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些有机颜料可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0167] 作为无机颜料,可以举出例如:以二氧化钛、三氧化锑、锌白、锌钡白、铅白、红色氧化铁、黑色氧化铁、氧化铁、氧化铬绿、炭黑、铬黄、钼红、铁氰化铁(III)(普鲁士蓝)、佛青、铬酸铅等为代表、云母(mica)、粘土、铝粉末、滑石、硅酸铝等具有扁平形状的颜料;碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、碳酸镁等体质颜料等,但本发明中并不仅限于上述示例。这些无机颜料可以分别单独使用,也可以两种以上合用。

[0168] 从提高耐水性的方面考虑,在每100质量份树脂乳液不挥发成分中的颜料量的下限值优选为10质量份以上、更优选为25质量份以上;从提高耐水性的方面考虑,其上限值优选为100质量份以下。

[0169] 在本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物中,也可以在不妨碍本发明目的范围内适量含有例如紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、填充剂、流平剂、分散剂、增稠剂、湿润剂、增塑剂、稳定剂、染料、抗氧化剂等添加剂。

[0170] 在本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物中,也可以在不妨碍本发明目的范围内含有上述聚合物以外的其它聚合物。另外,在本发明的涂料用树脂组合物中,还可以在不妨碍本发明目的范围内含有上述树脂乳液以外的其它树脂乳液,这种情况下,只要按照涂料用树脂组合物中所含有的全部乳液颗粒的平均粒径在上述范围内进行调整即可。

[0171] 本发明的亲水化处理剂可以以原状态涂布至基材。将本发明的亲水化处理剂涂布至基材时,该亲水化处理剂可以按1层进行涂布,也可以再涂成2层以上。在再涂成2层以上的情况下,可以仅其一部分层由本发明的亲水化处理剂形成,也可以全部层由本发明的亲水化处理剂形成。

[0172] 对于本发明的涂料用树脂组合物,可以将其单独以1层进行涂布,也可以通过再涂成2层以上来进行涂布。在通过再涂2层以上进行涂布的情况下,可以仅其一部分层由本发明的涂料用树脂组合物形成,也可以全部层由本发明的涂料用树脂组合物形成。再涂例如

可举出下述方法等：在施有底漆处理或密封材料处理等的被涂物上涂布第1层（例如底涂层）用涂料，进行干燥后，再涂上第2层（例如罩面层（上塗り層））用涂料并进行干燥，但本发明并不限于该方法。

[0173] 在涂布本发明的亲水化处理剂或涂料用树脂组合物时，可以使用例如喷雾、辊、刷毛（ハケ）、抹子（コテ）等。

[0174] 本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物可以适当地用于含有金属、玻璃、混凝土、树脂等材料的基材的表面精饰（表面仕上げ）。作为上述基材的使用用途，可以举出例如：构成汽车、建筑物的外装的无机质建材；土木结构物；窑业系建材等，但本发明中并不仅限于上述示例。作为构成建筑物外装的无机质建材，可以举出例如柔性板、硅酸钙板、石膏矿渣珍珠岩板、木片水泥板、预制混凝土板、ALC板、石膏板等。在这样的建材的表面，为了赋予所期望的外观，通常进行罩面材（上塗り材，水性涂料）的涂布。本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物可以良好地用于该罩面材（水性涂料）。作为窑业系建材，可以举出例如，瓦、外壁材等。窑业系建材是如下得到的：向作为无机质固化体原料的水硬性胶着材中添加无机填充剂、纤维质材料等，对所得到的混合物进行成型，对所得到的成型体进行养护、使其固化，从而得到该窑业系建材。

[0175] 利用本发明，通过在基材的表面上形成含有本发明的亲水化处理剂或涂料用树脂组合物的覆膜，得到了在表面上形成了含有上述亲水化处理剂或涂料用树脂组合物的覆膜的亲水性基材。所形成的覆膜的干燥后厚度没有特别限定，根据其用途适宜设定即可，通常为 $1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 左右。如上所述，该亲水性基材可良好地用于例如汽车、建筑物、土木结构物、窑业系无机建材等各种用途。

[0176] 实施例

[0177] 接下来基于实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是，在以下的实施例中，只要不特别声明，“份”是指“质量份”、“%”是指“质量%”。

[0178] 实施例1

[0179] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂（（株）ADEKA制造，商品名：Adeka Reasoap SR-10）的25%水溶液120份、丙烯酸-2-乙基己酯180份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸甲酯610份、单甲基丙烯酸甘油酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液，将其中的85份（相当于全部聚合性单体成分总量的6%）添加到烧瓶内，一边缓慢地吹入氮气一边升温至 80°C ，添加3.5%过硫酸铵水溶液43份，引发聚合。接着利用240分钟的时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0180] 滴加结束后，在 80°C 下维持60分钟，通过添加25%氨水将pH调整至9，终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后，利用300目（JIS目、以下同）的金属丝网进行过滤，由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%，乳液颗粒的平均粒径为170nm，构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为 30°C 。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0181] 实施例2

[0182] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂（（株）ADEKA制造，商品名：Adeka

Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、甲基丙烯酸甲酯150份、甲基丙烯酸环己酯350份、甲基丙烯酸正丁酯200份、丙烯酸-2-乙基己酯90份、丙烯酸正丁酯100份、单甲基丙烯酸甘油酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟的时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0183] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0184] 实施例3

[0185] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、甲基丙烯酸甲酯70份、甲基丙烯酸环己酯350份、甲基丙烯酸正丁酯200份、丙烯酸-2-乙基己酯70份、丙烯酸正丁酯100份、单甲基丙烯酸甘油酯200份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟的时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0186] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0187] 实施例4

[0188] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、甲基丙烯酸环己酯600份、甲基丙烯酸正丁酯80份、丙烯酸-2-乙基己酯110份、丙烯酸正丁酯100份、单甲基丙烯酸甘油酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟的时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0189] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0190] 实施例5

[0191] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、甲基丙烯酸环己酯350份、甲基丙烯酸正丁酯200份、丙烯酸-2-乙基己酯330份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、丙烯酸5份、甲基丙烯酸5份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0192] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为0℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0193] 实施例6

[0194] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸-2-乙基己酯95份、甲基丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸甲酯150份、甲基丙烯酸环己酯150份和丙烯酸5份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0195] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸正丁酯95份、甲基丙烯酸环己酯200份、单甲基丙烯酸甘油酯100份和丙烯酸5份。

[0196] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0197] 实施例7

[0198] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸-2-乙基己酯95份、甲基丙烯酸正丁酯110份、甲基丙烯酸甲酯135份、甲基丙烯酸环己酯150份和丙烯酸10份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴

加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0199] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸正丁酯80份、甲基丙烯酸环己酯200份、单甲基丙烯酸甘油酯100份和4-甲基丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶20份。

[0200] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0201] 实施例8

[0202] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸-2-乙基己酯95份、甲基丙烯酸正丁酯95份、甲基丙烯酸甲酯145份、甲基丙烯酸环己酯150份、丙烯酸5份和2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑10份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0203] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸正丁酯85份、甲基丙烯酸环己酯200份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、丙烯酸5份和2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑10份。

[0204] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0205] 实施例9

[0206] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸-2-乙基己酯95份、甲基丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸甲酯135份、甲基丙烯酸环己酯150份、丙烯酸10份和2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑10份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0207] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、丙烯酸正丁酯110份、甲基丙烯酸正丁酯60份、甲基丙烯酸环己酯200份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、4-甲基丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶20份和2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基甲基苯基]-2H-苯并三唑10份。

[0208] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0209] 实施例10

[0210] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、甘油单丙烯酸酯50份、甲基丙烯酸甲酯150份、甲基丙烯酸环己酯150份、甲基丙烯酸正丁酯55份、丙烯酸-2-乙基己酯90份和丙烯酸5份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0211] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、甘油单丙烯酸酯50份、甲基丙烯酸环己酯200份、甲基丙烯酸正丁酯210份、丙烯酸正丁酯35份和丙烯酸5份。

[0212] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为150nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0213] 实施例11

[0214] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、单甲基丙烯酸甘油酯300份、甲基丙烯酸环己酯600份、丙烯酸-2-乙基己酯80份、丙烯酸10份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0215] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为150nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为55℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0216] 实施例12

[0217] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、单甲基丙烯酸甘油酯200份、甲基丙烯酸甲酯70份、甲基丙烯酸环己酯350份、甲基丙烯酸正丁酯200份、丙烯酸-2-乙基己酯70份、丙烯酸正丁酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0218] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,添加噁唑啉聚合物((株)日本触媒制造,商品名:Epocros(注册商标)WS-700)25份,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。

[0219] 实施例13

[0220] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、甲基丙烯酸环己酯350份、甲基丙烯酸正丁酯200份、丙烯酸-2-乙基己酯330份、丙烯酸5份、甲基丙烯酸5份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0221] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,添加聚乙烯吡咯烷酮聚合物((株)日本触媒制造,型号:K30)100份,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为0℃。

[0222] 实施例14

[0223] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、甲基丙烯酸甲酯150份、甲基丙烯酸环己酯150份、甲基丙烯酸正丁酯100份、丙烯酸-2-乙基己酯95份和丙烯酸5份的第1段滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边

升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用120分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份。

[0224] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,接着利用120分钟的时间均匀滴加第2段预制乳液、3.5%过硫酸铵水溶液21.5份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液20份,该第2段预制乳液含有去离子水145份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液60份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、甲基丙烯酸环己酯200份、甲基丙烯酸正丁酯95份、丙烯酸正丁酯100份和丙烯酸5份。

[0225] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,添加聚乙二醇((株)ADEKA制造,商品名:PEG6000)50份,利用300目的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。

[0226] 实施例15

[0227] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、单甲基丙烯酸甘油酯100份、甲基丙烯酸环己酯600份、甲基丙烯酸正丁酯80份、丙烯酸-2-乙基己酯110份、丙烯酸正丁酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0228] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,添加多元羧酸聚合物((株)日本触媒制造,型号:DL-40S)50份,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。

[0229] 实施例16

[0230] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、单甲基丙烯酸甘油酯600份、甲基丙烯酸甲酯310份、丙烯酸30份、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷30份和2-[2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基]-2H-苯并三唑30份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0231] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,添加噁唑啉聚合物((株)日本触媒制造,商品名:Epocros(注册商标)WS-700)50份,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为30质量%,乳液颗粒的平均粒径为130nm,构

成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为71℃。

[0232] 比较例1

[0233] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、丙烯酸-2-乙基己酯200份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸甲酯690份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0234] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0235] 比较例2

[0236] 在具备滴液漏斗、搅拌机、氮气导入管、温度计和回流冷却管的烧瓶内装入去离子水1040份。在滴液漏斗中制备含有去离子水290份、乳化剂((株)ADEKA制造,商品名:Adeka Reasoap SR-10)的25%水溶液120份、丙烯酸-2-乙基己酯180份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸甲酯610份、甲基丙烯酸-2-羟乙酯100份和丙烯酸10份的滴加用预制乳液,将其中的85份(相当于全部聚合性单体成分总量的6%)添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80℃,添加3.5%过硫酸铵水溶液43份,引发聚合。接着利用240分钟时间均匀滴入滴加用预制乳液的余量、3.5%过硫酸铵水溶液43份以及2.5%亚硫酸氢钠水溶液40份。

[0237] 滴加结束后,在80℃下维持60分钟,通过添加25%氨水将pH调整至9,终止聚合。将所得到的反应液冷却至室温后,利用300目(JIS目、以下同)的金属丝网进行过滤,由此制备出树脂乳液。所得到的树脂乳液中的不挥发成分量为40质量%,乳液颗粒的平均粒径为170nm,构成乳液颗粒的聚合物整体的玻璃化转变温度为30℃。将该树脂乳液用作亲水化处理剂和涂料用树脂组合物。

[0238] 实验例1

[0239] 相对于各实施例或各比较例中得到的亲水化处理剂100份,添加下述混合溶液10份,在室温中进行1天养护,由此制备试验用试样,该混合溶液是为了能够准确评价亲水性(水濡湿性)和耐水性而将2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(Chisso株式会社制造、型号:CS-12)与丁基溶纤剂作为成膜助剂按等质量混合而得到的。

[0240] (1)向丙烯酸类树脂板或金属板的涂布

[0241] 利用5mil涂布器将上述得到的试验用试样涂布至黑色丙烯酸类树脂板(日本Testpanel株式会社制造、长:75mm、宽:150mm、厚:3mm)或作为金属板的铝板(日本Testpanel株式会社制造、型号:A1050P(长:75mm、宽:150mm、厚:0.3mm))上,其中所述黑色丙烯酸类树脂板是基于JIS K6717(2006年)通过挤出成型将甲基丙烯酸甲酯成型而得到的;利用100℃的热风干燥机进行10分钟干燥,由此制作出形成有覆膜(覆膜的厚度:约40μm)的试验板。

[0242] (2)向石棉瓦(スレート)板的涂布

[0243] 利用均质分散机,在旋转速度 3000min^{-1} 下对分散剂(花王株式会社制造、商品名:DEMOL EP)60份、分散剂(第一工业制造药株式会社制造、商品名:Discoat N-14)50份、湿润剂(花王株式会社制造、商品名:EMULGEN LS-106)10份、丙二醇60份、去离子水210份、二氧化钛(石原产业株式会社制造、型号:CR-95)1000份、抑泡剂(SAN NOPCO株式会社制造、商品名:NOPCO8034L)10份和玻璃珠(直径:1mm)500份进行60分钟分散,由此制备白色糊料。

[0244] 接下来,将丙烯酸类树脂乳液((株)日本触媒制造,商品名:ACRYSET EX-41)300份、上述得到的白色糊料135份、成膜助剂(丁基溶纤剂15份、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(Chisso株式会社制造、型号:CS-12)15份)、黑色糊料(横浜化成株式会社制造、商品名:Unirant88)10份以及抑泡剂(SAN NOPCO株式会社制造、商品名:NOPCO8034L)1.5份进行混合,由此制备底涂层(ベースコート)用涂料。

[0245] 基于JIS A5430(2004年),在瓦楞板(日本Testpanel株式会社制造、长:70mm、宽:150mm、厚:6mm)上通过气喷涂布溶剂系密封材料(SK化研株式会社制造、商品名:EX密封材料)使其干燥重量为 20g/m^2 ,在 23°C 干燥24小时后,利用5ml涂布器涂布上述得到的底涂层用涂料,利用 100°C 的热风干燥机干燥10分钟,由此制作基材。

[0246] 利用5ml涂布器在上述得到的基材上涂布试验用试样,利用 100°C 的热风干燥机干燥10分钟,由此制作形成有覆膜(覆膜的厚度:约 $40\mu\text{m}$)的试验板。

[0247] 使用上述得到的各试验板进行下述物性的研究。其结果一并记于表1中。需要说明的是,物性中的“×”评价即使为1个,也判定为不合格。

[0248] (亲水性(水濡湿性))

[0249] 用淋浴对试验板喷水10秒,在经过了10秒的时刻,基于下述评价基准对试验板覆膜的表面状态进行评价。

[0250] [评价基准]

[0251] ◎:覆膜整个面完全被水润湿。

[0252] ○:覆膜的大致整个面被水润湿。

[0253] △:覆膜的一部分排斥水。

[0254] ×:覆膜整个面排斥水。

[0255] (耐水性)

[0256] 利用色差计(日本电色工业株式会社制造、商品名:分光式色差计SE-2000)对试验板的L值(L_0)进行测定,进一步将该试验板在温度调至 60°C 的温水中浸渍240小时后,从温水中捞出,利用KimTowel(日本制纸Crecia株式会社制造)擦去水分,在1分钟以内利用上述色差计对L值(L_1)进行测定。

[0257] 接着,基于下式求出L值的变化值:

[0258] $\Delta L = (L_1) - (L_0)$

[0259] 基于下述评价基准进行评价。

[0260] [评价基准]

[0261] ◎: ΔL 小于5

[0262] ○: ΔL 为5以上、小于7

[0263] △: ΔL 为7以上、小于10

[0264] ×: ΔL为10以上

[0265] 实验例2

[0266] 利用均质分散机,在旋转速度 3000min^{-1} 下,对分散剂(花王株式会社制造、商品名:DEMOL EP)60份、分散剂(第一工业制造药株式会社制造、商品名:DiscoatN-14)50份、湿润剂(花王株式会社制造、商品名:EMULGEN LS-106)10份、丙二醇60份、去离子水210份、二氧化钛(石原产业株式会社制造、型号:CR-95)1000份、抑泡剂(SAN NOPCO株式会社制造、商品名:NOPCO8034L)10份以及玻璃珠(直径:1mm)500份进行60分钟分散,由此制备出白色糊料。

[0267] 接下来,将各实施例或各比较例中得到的树脂乳液300份、上述得到的白色糊料135份、成膜助剂(丁基溶纤剂15份、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(Chisso株式会社制造、型号:CS-12)15份)、黑色糊料(横浜化成株式会社制造、商品名:Unirant88)10份和抑泡剂(SANNOPCO株式会社制造、商品名:NOPCO8034L)1.5份混合,由此制备出试验用涂料。

[0268] 基于JIS A5430(2004年),在瓦楞板(日本Testpanel株式会社制造、长:70mm、宽:150mm、厚:6mm)上通过气喷涂布溶剂系密封材料(SK化研株式会社制造、商品名:EX密封材料)以使干燥重量为 20g/m^2 ,在 23°C 干燥24小时后,利用5ml涂布器涂布上述得到的试验用涂料,在室温下干燥1周,由此制作出形成有覆膜(覆膜的厚度:约 $40\mu\text{m}$)的试验板。

[0269] 使用上述得到的试验板,与实验例1同样地进行亲水性(水濡湿性)和耐水性的评价。其结果一并记于表1中。

[0270] (综合评价)

[0271] 在各评价中,以◎为4点、○为2点、△为0点、×为-4点,对各评价的分数进行合计,由此来求出综合得分。其结果一并记于表1中。

[0272] [表1]

[0273]

			实 施 例																比 较 例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2
实 验 例 1	水 润 湿 性	丙烯酸类树脂板	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△
		金属板	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△
		瓦楞板	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△
	耐 水 性	丙烯酸类树脂板	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	△	△	△	◎	×
		金属板	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	△	△	△	◎	×
		瓦楞板	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	△	△	△	◎	×
实 验 例 2	水 濡 湿 性	瓦楞板	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	
		瓦楞板	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	耐 水 性	瓦楞板	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	△
综 合 得 分			20	24	26	24	24	30	30	30	30	30	18	32	26	24	16	16	0	-12

[0274] 由表1的实验例1所示的结果可知,各实施例中得到的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物均对树脂板、金属板和瓦楞板(スレート板)赋予了优异的亲水性(水濡湿性)和耐水

性。进一步地,由表1的实验例2所示的结果可知,使用各实施例中得到的涂料用树脂组合物制备出的底涂层用涂料均对瓦楞板赋予了优异的亲水性(水濡湿性)和耐水性。

[0275] 工业实用性

[0276] 本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物可适当地用于由例如金属、玻璃、混凝土、树脂等材料构成的基材的表面精饰等。另外,在表面上形成了含有本发明的亲水化处理剂和涂料用树脂组合物的覆膜的亲水性基材可适用于例如汽车、建筑物、土木结构物、窑业系无机建材等用途。